

DERWENT-ACC-NO: 2000-614175
DERWENT-WEEK: 200154
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photosensitive resin composition having good flame retardant and high thermoresistance and multi-layered printed circuit board

PATENT-ASSIGNEE: TOPPAN PRINTING CO LTD[TOPP]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0294250 (October 15, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2000119374	<u>April 25, 2000</u>	N/A	007	C08G 059/40
A				

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000119374A	N/A	1998JP-0294250	October 15, 1998

INT-CL (IPC): C08G059/40; G03F007/027 ; H05K003/46

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000119374A

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - An insulating resin composition contains:

(A) a UV-setting resin which is prepared by reacting a reaction product of at least bisphenol type epoxy resin compound and an unsaturated monocarboxylic acid with optionally saturated polybasic acid anhydride,

(B) polyfunctional epoxy compounds,

(C) an epoxy resin having a (meth)acrylic group and epoxy group,

(D) a photo-radical initiator ; and

(E) a filler.

USE - As an insulating resin layer for multi-layered printed circuit board.

ADVANTAGE - The photosensitive resin material has high definition, good thermoresistance and good electroless metallizing adhesiveness and multi-layered printed circuit board have high thermoresistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

PHOTOSENSITISER RESIN COMPOSITION FLAME RETARD HIGH MULTI LAYER PRINT
CIRCUIT
BOARD

DERWENT-CLASS: A21 A85 A89 G07 L03 P84 V04

5-209
w+p at

CPI-CODES: A05-A01E2; A08-C01; A08-R01; A10-E07B; A12-E07A; A12-L02B2; G06-D06;
G06-F03C; G06-F03D; L03-H04E2;

EPI-CODES: V04-R01A;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G1570*R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D73 D83
F47 7A ; R00470 G1161 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D32
D50 D76 D93 F32 F30 ; S9999 S1627 S1605 ; H0022 H0011 ; P1898*R
P0464 D01 D10 D11 D18 D19 D22 D42 D76 F34 F47 ; L9999 L2391 ; L9999
L2186*R ; L9999 L2744 L2733 ; L9999 L2813 ; M9999 M2017 ; M9999
M2186 ; M9999 M2813 ; P0475

Polymer Index [1.2]

018 ; B9999 B4751 B4740

Polymer Index [1.3]

018 ; ND01 ; ND04 ; Q9999 Q8673*R Q8606 ; Q9999 Q7454 Q7330 ; K9552
K9483 ; K9676*R ; B9999 B4682 B4568 ; B9999 B5301 B5298 B5276 ;
Q9999 Q7374*R Q7330 ; B9999 B4988*R B4977 B4740 ; K9869 K9847 K9790
; B9999 B5618 B5572 ; K9745*R ; B9999 B4239 ; K9449

Polymer Index [1.4]

018 ; R00517 G1401 G1398 G4024 D01 D24 D22 D32 D42 D50 D65 D77 D88
F39 E00 E19 ; H0226

Polymer Index [1.5]

018 ; D01 D26 D12 D10 D11 D24 D22 D77 D42 D53 D51 D58 D63 D91 F89
F41 F47 ; A999 A179 A157 ; A999 A771

Polymer Index [1.6]

018 ; R01694 D00 F20 O* 6A Si 4A ; A999 A237 ; S9999 S1514 S1456

Polymer Index [1.7]

018 ; R08574 D01 D11 D10 D50 D63 D86 F34 F41 F89 ; A999 A475

Polymer Index [1.8]

018 ; A999 A248*R

Polymer Index [2.1]

018 ; S9999 S1627 S1605 ; P0486 P0464 D01 D22 D42 F47

Polymer Index [2.2]

018 ; D01 D11 D10 D14 D13 D23 D22 D32 D34 D35 D73 D76 D42 D50 F07*R
F34 F47 ; S9999 S1627 S1605 ; P0464*R D01 D22 D42 F47

Polymer Index [2.3]

018 ; ND01 ; ND04 ; Q9999 Q8673*R Q8606 ; Q9999 Q7454 Q7330 ; K9552
K9483 ; K9676*R ; B9999 B4682 B4568 ; B9999 B5301 B5298 B5276 ;
Q9999 Q7374*R Q7330 ; B9999 B4988*R B4977 B4740 ; K9869 K9847 K9790
; B9999 B5618 B5572 ; K9745*R ; B9999 B4239 ; K9449

Polymer Index [2.4]

018 ; D01 D26 D12 D10 D11 D24 D22 D77 D42 D53 D51 D58 D63 D91 F89
F41 F47 ; A999 A179 A157 ; A999 A771

Polymer Index [2.5]

018 ; R01694 D00 F20 O* 6A Si 4A ; A999 A237 ; S9999 S1514 S1456

Polymer Index [2.6]

018 ; R08574 D01 D11 D10 D50 D63 D86 F34 F41 F89 ; A999 A475

Polymer Index [2.7]

018 ; A999 A248*R

Polymer Index [3.1]

018 ; G1570*R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D73 D83
F47 7A ; R03113 G1161 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D32

D50 D69 D76 D93 F32 F30 Br 7A ; A999 A782 ; A999 A248*R ; P1898*R
P0464 D01 D10 D11 D18 D19 D22 D42 D76 F34 F47

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-183886

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-454921

CLIPPEDIMAGE= JP02000119374A

PAT-NO: JP02000119374A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000119374 A

TITLE: PHOTO-SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND MULTI-LAYERED PRINTED CIRCUIT BOARD USING THE SAME

PUBN-DATE: April 25, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AKIMOTO, SATOSHI	N/A
CHINO, MASAOKI	N/A
MURAI, TOSHIE	N/A
KAWAMOTO, KENJI	N/A
OIDE, MASAYUKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOPPAN PRINTING CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10294250

APPL-DATE: October 15, 1998

INT-CL (IPC): C08G059/40;G03F007/027 ;H05K003/46

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multi-layered printed circuit board formed with a flame resistant, highly heat resistant and non-electrolytic plated membrane in a good reliability.

SOLUTION: This photo-sensitive resin composition contains (A) at least an ultraviolet light-curing resin obtained by reacting a reaction product of a bisphenol type epoxy resin compound with an unsaturated monocarboxylic acid, with a saturated or an unsaturated polybasic acid anhydride, (B) a polyfunctional epoxy-based compound, (C) an epoxy compound having both (meth)acryl group and epoxy group in its molecule, (D) a tetrabromobisphenol A type epoxy-based compound, (E) a photo-radical initiator and (F) a filler.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-119374
(P2000-119374A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/027	5 1 5	G 0 3 F 7/027	5 1 5 4 J 0 3 6
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	T 5 E 3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-294250	(71) 出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22) 出願日	平成10年10月15日 (1998.10.15)	(72) 発明者	秋本 聡 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	地野 正晃 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	村井 都志衣 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物およびそれを用いた多層プリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 難燃性、高耐熱性、かつ無電解めっき膜を信頼性よく形成させた多層プリント基板配線板を提供する。

【解決手段】 少なくとも、ビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化性樹脂 (A)、多官能エポキシ類化合物 (B)、分子内に (メタ) アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物 (C)、テトラブロモビスフェノール A 型エポキシ類化合物 (D)、光ラジカル開始剤 (E)、フィラー (F) を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも、ビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化性樹脂(A)、多官能エポキシ類化合物(B)、分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ類化合物(D)、光ラジカル開始剤(E)、フィラー(F)を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

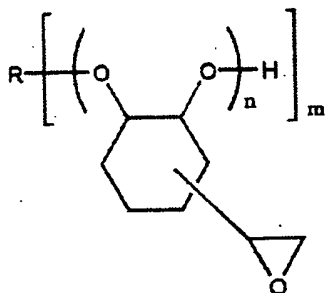
【請求項2】請求項1記載のテトラプロモビスフェノールA型エポキシ類化合物(D)の含有量が、[(A)+(B)+(C)+(D)]に対して0.1~20重量部の割合で含有されてなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項3】請求項1、または請求項2記載の分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)が、3,4-エポキシシクロヘキシル基、もしくは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル基を有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項4】請求項1、請求項2、または請求項3記載の分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)が、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル基を有するアクリレート、もしくはメタクリレートであることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項5】請求項1、請求項2、請求項3、または請求項4記載の多官能エポキシ類化合物(B)が

【化1】



(m及びnは自然数、Rはアルキル基またはアミンを示す。)に示す構造であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項6】請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、または請求項5記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜を絶縁性樹脂層として用いたことを特徴とする多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、絶縁性樹脂層と導体配線層を交互に積層して形成させる、いわゆるビルドアップ工法による多層プリント配線板用の難燃性絶縁感光性樹脂組成物および多層プリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩に伴い、大型コンピュータなどの電子機器に対する高密度化あるいは演算機能の高速化が進められている。その結果、プリント配線板においても高密度化を目的として回路回路が多層に形成された多層プリント配線板が脚光を浴びてきた。

【0003】従来、多層プリント配線板としては、例えば内装回路を接続し導通せしめた多層プリント配線板が代表的なものであった。しかしながら、このような多層プリント配線板は、複数の内装回路をスルーホールを介して接続導通させたものであるため、配線回路が複雑になりすぎて高密度化あるいは高速化を実現することが困難であった。

【0004】このような問題点を克服することのできる多層プリント配線板として、最近、導体回路と有機絶縁膜とを交互にビルドアップした多層プリント配線板が開発されており、例えば特開平4-148590号公報等に記載されている。この工法にて作製されたプリント配線板の上下の導体配線層の導通は、樹脂組成物の感光性を利用してフォトリソグラフィーによる微細な貫通孔を形成し、めっきにて導通をとることができる。この孔をフォトバイアホールと呼ぶ。このため、従来のプリント配線板の導通方法であるドリルによるスルーホールにおいて、その径は、0.3mmが限界であるのに対し、ビルドアップ工法のフォトリソグラフィーによるフォトバイアホール径は0.1mm以下も可能となる。このことは、配線面上のランド径を小さくすることが可能であることを意味し、配線の高密度化を図ることができる。

【0005】しかしながらビルドアップ工法による多層プリント配線板の導体層は、無電解めっきによって形成されるものであるが、一般的に絶縁性樹脂層上の無電解めっき層の接着力は弱く、絶縁性樹脂層上に無電解めっき膜を信頼性よく形成させることが困難であることが問題となっていた。

【0006】最近、このような絶縁性樹脂層上に無電解めっき膜を信頼性よく形成する方法として、絶縁性樹脂層中に酸化剤などによって可溶性成分を混合し溶解除去することによって、無電解めっき膜に接する樹脂表面を荒らす方法が提案されている。たとえば、特開昭64-47095号公報にあるように耐熱性の絶縁性樹脂層をマトリックスとして樹脂層中に酸化剤に可溶のエポキシ樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、ポリエステル樹脂などの樹脂と、酸化剤に不溶の樹脂や無機フィラーの混合により、絶縁性樹脂層の表面を酸化剤で荒らして無電解めっき膜形成のアンカー効果を高めたものなどが提案されている。

【0007】また、これらの効果をさらに高めた特開平7-34505号公報にあるように酸化剤に対して可溶性樹脂粒子の大きさを異なるもので疑似粒子を形成させて耐熱性マトリックス樹脂層に混ぜたものなどが提案されている。

【0008】しかしながら、これらの方法では耐熱性の絶縁性樹脂層に対して酸化剤などで溶解させる樹脂粒子などの樹脂改質剤自体の耐熱性が劣っているため、結果として形成された絶縁性樹脂層の耐熱性を低下させることが問題となっていた。

【0009】また、上記多層プリント配線板の絶縁性樹脂層に用いられる感光性樹脂組成物に対する要求として、絶縁性樹脂層の難燃性が挙げられる。一般には三酸化アンチモン、縮合リン酸エステル等のリン系難燃剤、テトラブロモビフェニルエーテル等のハロゲン化物等が使用されているが、三酸化アンチモンは劇・毒物取締法の第2条で定義される劇物に指定され、危規則の第3条告示別表第4において毒物にも規定されていて、その取扱いに注意を要するので問題となっている。またリン系難燃剤、ハロゲン化物等は添加量に応じて耐熱性が低下するなどの問題があった。

【0010】更には、上記感光性樹脂組成物を現像する際の現像液の種類に関しても、有機溶媒で現像を行う溶剤現像型は防爆設備などの設備面でコストがかかるのみならず、作業性、安全性および環境面で好ましくないなどの問題があり、作業上安全で環境に優しいアルカリ現像型への要求が強い。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述のごとき従来の多層プリント配線板の有する問題点を解消し、環境に優しいアルカリ現像可能な感光性樹脂組成物およびその感光性樹脂組成物からなる多層プリント配線板に関するものであって、難燃性、高耐熱性、かつ無電解めっき膜を信頼性よく形成させた多層プリント基板配線板を提供するところにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討の結果、上記のような従来の課題を解決することができた。すなわち本発明は、請求項1においては、少なくとも、ビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化性樹脂(A)、多官能エポキシ類化合物(B)、分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ類化合物(D)、光ラジカル重合開始剤(E)、フィラー(G)を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物としたものである。

【0013】また、請求項2においては請求項1記載のテトラブロモビスフェノールA型エポキシ類化合物(D)の含有量が、[(A)+(B)+(C)+(D)]に対して0.1~20重量部の割合で含有されてなることを特徴とする感光性樹脂組成物としたものである。

【0014】また、請求項3においては、請求項1また

は請求項2に記載の分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)が、3,4-エポキシシクロヘキシル基、もしくは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル基を有することを特徴とする感光性樹脂組成物としたものである。

【0015】また、請求項4においては、前記分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)が、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル基を有するアクリレート、もしくはメタクリレートであることを特徴とする感光性樹脂組成物としたものである。

【0016】また、請求項5においては、請求項1、または請求項2、請求項3、または請求項4記載の多官能エポキシ類化合物が、(化1)に示す構造に有するようにしたものである。

【0017】また、請求項6においては、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、または請求項5記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜を層間絶縁膜として用いたことを特徴とする多層プリント配線板としたものである。

【0018】以上のことを特徴とする感光性樹脂組成物を用いることにより、高解像度で難燃性、高耐熱性、かつ無電解めっき膜を信頼性よく形成させる多層プリント配線板を提供するものである。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の感光性樹脂組成物中の紫外線硬化樹脂成分である、ビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と、飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化性樹脂

(A)において、ビスフェノール成分の具体例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)メタン、2,2-

ビス(4-ヒドロキシフェニル)アロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)アロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)アロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)アロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)アロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)エーテル等が挙げられる。

【0020】また、不飽和モノカルボン酸の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸等が挙げられる。

【0021】また、飽和または不飽和多塩基酸無水物の具体例としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などの二塩基性酸無水物；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物；その他これに付随する例えば5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物誘導体などが使用できる。

【0022】また、本発明の感光性樹脂組成物を構成する多官能エポキシ類化合物(B)の具体例としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂や、フェニルグリシジルエーテル、p-ブチルフェノールグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルイソシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を少なくとも3個以上有する化合物等が挙げられる。また、シクロヘキセンオキシドの各種誘導体や前記芳香族エポキシ類の水素添加化合物や、請求項4に示す構造の脂環式エポキシ類化合物などが挙げられる。これらのうち、請求項4に示す構造の脂環式エポキシ類化合物を用いた系は高いガラス転移温度を示すことから耐熱性に優れ、特に望ましい。

【0023】また、本発明の感光性樹脂組成物を構成する分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)としては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、9, 10-エポキシステアリルアクリレート、9, 10

1-エポキシステアリルメタクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルカプロラクトンアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルカプロラクトンメタクリレートなどが挙げられる。これらのうち、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル基を有する系は、他の材料と混合したときの安定性に優れ、特に望ましい。

10 【0024】また、本発明の感光性樹脂組成物を構成するテトラプロモビスフェノールA型エポキシ類化合物(D)の添加量は、ビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化性樹脂(A)、多官能エポキシ類化合物(B)、分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ類化合物(D)との合計、即ち[(A)+(B)+(C)+(D)]に対して0.1~20重量部の割合で含有することが望ましい。テトラプロモビスフェノールA型エポキシ類化合物(D)の添加量が、[(A)+(B)+(C)+(D)]に対して0.1重量部未満であると十分な難燃性が得られなく、また20重量部以上であると十分な耐熱性が得られなくなる。

【0025】更に、本発明の感光性樹脂組成物を構成する光ラジカル重合開始剤(E)としては、例えば、アセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン等のアセトフェノン類や、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p, p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類や、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、等のベンゾインエーテル類や、ベンジルジメチルケタール、チオキサンソン、2-クロロチオキサンソン、2, 4-ジエチルチオキサンソン、2-メチルチオキサンソン、2-イソプロピルチオキサンソン等のイオウ化合物や、2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン等のアントラキノン類や、アゾビスイソブチルニトリル、ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド等の有機過酸化物や、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物等が挙げられる。これらの化合物は、2種以上を組み合わせ使用することもできる。また、それ自体では光重合開始剤として作用しないが、上記の化合物と組み合わせ用いることにより、光重合開始剤の能力を増大させ得るような化

合物を添加することもできる。そのような化合物としては、例えば、ベンゾフェノンと組み合わせて使用すると効果のあるトリエタノールアミン等の第三級アミンを挙げることができる。

【0026】また、本発明の感光性樹脂組成物を構成するフィラー(G)としては、例えばフッ素樹脂やポリイミド樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などの有機質充填剤、あるいはシリカやタルク、アルミナ、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウムなどの無機質充填剤を配合することができる。

【0027】なお、各成分の組成比は、ビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化性樹脂(A)100重量部に対し、多官能エポキシ類化合物(B)10重量部～50重量部、分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)15重量部～80重量部、テトラブプロモビスフェノールA型エポキシ類化合物(D)10重量部～50重量部、光ラジカル重合開始剤(E)1重量部～20重量部、フィラー(G)5重量部～120重量部である。

【0028】さらに、上記感光性樹脂組成物中には、必要に応じて、エポキシ基硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤、難燃化剤等の添加剤や着色用顔料等を添加することが可能である。

【0029】次に多層プリント配線板の製造方法について具体的に説明する。本発明は、まず導体回路を形成した基板上に、上記の感光性の絶縁性樹脂の層を形成することにより始まる。

【0030】本発明に使用する基板としては、例えばプラスチック基板、セラミック基板、金属基板、フィルム基板などを使用することができ、具体的にはガラスエポキシ基板、ビスマレイミドトリアジン基板、低温焼成セラミック基板、窒化アルミニウム基板、アルミニウム基板、鉄基板、ポリイミドフィルム基板などを使用することができる。

【0031】導体回路を形成した基板に前記絶縁性樹脂の層を形成する方法としては、例えば上記感光性樹脂組成物を、例えばローラーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スピナーコート法、カーテンコート法、スクリーン印刷法などの各種手段により塗布する方法、あるいは前記混合液をフィルム状に加工した樹脂フィルム貼付する方法を適用することができる。また、本発明における前記絶縁性樹脂の好適な厚さは通常20～100μm程度であるが、特に高い絶縁性が要求される場合にはそれ以上に厚くすることもできる。

【0032】上記感光性樹脂組成物を塗布、乾燥させた後、次いで、このようにして得られた被膜の上にネガフィルムをあて、活性光線を照射して露光部を硬化させ、

更に弱アルカリ水溶液を用いて未露光部を溶出する。また必要に応じて露光後に加熱してもよい。

【0033】本発明における光による硬化に適したものとしては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプあるいはメタルハライドランプ等のランプから発振される光が挙げられる。

【0034】また、本発明で述べるアルカリ性溶液としては炭酸ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、ジエタノールアミン水溶液、トリエタノールアミン水溶液、水酸化アンモニウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などがあげられる。なかでも炭酸ナトリウム水溶液は適度なアルカリ性を有し、作業環境的にも水酸化ナトリウムなどの強アルカリと違って安全であり特に好ましい。

【0035】アルカリ現像後、耐アルカリ性を向上させるために、加熱してエポキシ硬化処理を施すことが望ましい。本発明の樹脂組成物においては、加熱処理を行うことにより、強アルカリ水に対する耐久性が著しく向上するばかりでなく、ガラス、銅等の金属に対する密着性、耐熱性、表面硬度等の諸性質も向上する。

【0036】本発明の多層プリント配線板は、前記絶縁性樹脂層の表面を酸、あるいは酸化剤を用いて粗化した後、その粗化表面に無電解めっきを施すことにより、導体回路を形成することにより製造される。この無電解めっきの方法としては、例えば無電解銅めっき、無電解ニッケルめっき、無電解金めっき、無電解銀めっき、無電解錫めっきのいずれか少なくとも一種であることが好適である。なお、前記無電解めっきを施した上にさらに異なる種類の無電解めっきあるいは電気めっきを行った

り、はんだをコートすることもできる。

【0037】なお、本発明によれば、従来知られたプリント配線板について行われている種々の方法で導体回路を形成することができ、例えば基板に無電解めっきを施してから回路をエッチングする方法や無電解めっきを施す際に直接回路を形成する方法などを適用することができる。

【0038】(実施例)ビスフェノールA型エポキシアクリレート(リポキシVR-90、昭和高分子社製)と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約180(mg KOH/g)の紫外線樹脂45重量部、脂環式エポキシ樹脂(EHPE3150、ダイセル化学社製)15重量部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート(商品名M100;ダイセル化学社製)15重量部、テトラブプロモビスフェノールA型エポキシ類化合物(エピコート5050、油化シェルエポキシ社製)10重量部、シリカ微粉末10重量部、レベリング剤(ビクケミー社製)1重量部、光ラジカル重合開始剤TPO(BASF社製)4重量部をアロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶剤を加えて攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。

【0039】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコーターを用いて、脱脂洗浄して配線パターンを形成してある銅張りガラスエポキシ基板に約40 μm の厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを通して150mJ/cm²で密着露光し、有機アミン系のアルカリ現像液で30℃、1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オーブンをを用いて、100℃で1時間、更に200℃で1時間加熱硬化処理を行い、絶縁性樹脂層を形成した。

【0040】上記絶縁性樹脂層を形成した基板を通常のプリント基板の銅めっき工程にて厚さ約25 μm の銅めっきを施し導体層形成した。

【0041】以上の工程を所望の回数繰り返すことにより、層間の絶縁層と銅めっき層との間の密着性が良好な多層プリント配線板を得た。

【0042】(比較例1)ビスフェノールA型エポキシアクリレート(リポキシVR-90、昭和高分子社製)と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約180(mgKOH/g)の紫外線樹脂45重量部、脂環式エポキシ樹脂(EHPE3150、ダイセル化学社製)20重量部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート(商品名M100;ダイセル化学社製)20重量部、シリカ微粉末10重量部、レベリング剤(ビッケミー社製)1重量部、光ラジカル重合開始剤TPO(BASF社製)4重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶剤を加えて攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。

【0043】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコーターを用いて、脱脂洗浄して配線パターンを形成してある銅張りガラスエポキシ基板に約40 μm の厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを通して150mJ/cm²で密着露光し、有機アミン系のアルカリ現像液で30℃、1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オーブンをを用いて、100℃で1時間、更に200℃で1時間加熱硬化処理を行い、絶縁性樹脂層を形成した。

【0044】上記絶縁性樹脂層を形成した基板を通常のプリント基板の銅めっき工程にて厚さ約25 μm の銅めっきを施し導体層形成した。

【0045】以上の工程を所望の回数繰り返すことにより、層間の絶縁層と銅めっき層との間の密着性が良好な多層プリント配線板を得た。

【0046】(比較例2)ビスフェノールA型エポキシアクリレート(リポキシVR-90、昭和高分子社製)と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約180(mgKOH/g)の紫外線樹脂40重量部、脂環式エポキシ樹脂(EHPE3150、ダイセル化学社製)20重量部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート(商品名M100;ダイセル化学社製)20重量部、三酸化アンチモン5重量部、シリカ微粉末10

重量部、レベリング剤(ビッケミー社製)1重量部、光ラジカル重合開始剤TPO(BASF社製)4重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶剤を加えて攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。

【0047】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコーターを用いて、脱脂洗浄して配線パターンを形成してある銅張りガラスエポキシ基板に約40 μm の厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを通して150mJ/cm²で密着露光し、有機アミン系のアルカリ現像液で30℃、1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オーブンをを用いて、100℃で1時間、更に200℃で1時間加熱硬化処理を行い、絶縁性樹脂層を形成した。

【0048】上記絶縁性樹脂層を形成した基板を通常のプリント基板の銅めっき工程にて厚さ約25 μm の銅めっきを施し導体層形成した。

【0049】以上の工程を所望の回数繰り返すことにより、層間の絶縁層と銅めっき層との間の密着性が良好な多層プリント配線板を得た。

【0050】(比較例3)ビスフェノールA型エポキシアクリレート(リポキシVR-90、昭和高分子社製)と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約180(mgKOH/g)の紫外線樹脂40重量部、脂環式エポキシ樹脂EHPE3150(ダイセル化学社製)20重量部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート(商品名M100;ダイセル化学社製)20重量部、リン系難燃剤CR-741(大八化学工業社製)5重量部、シリカ微粉末10重量部、レベリング剤(ビッケミー社製)1重量部、光ラジカル重合開始剤TPO(BASF社製)4重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶剤を加えて攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。

【0051】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコーターを用いて、脱脂洗浄して配線パターンを形成してある銅張りガラスエポキシ基板に約40 μm の厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを通して150mJ/cm²で密着露光し、有機アミン系のアルカリ現像液で30℃、1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オーブンをを用いて、100℃で1時間、更に200℃で1時間加熱硬化処理を行い、絶縁性樹脂層を形成した。

【0052】上記絶縁性樹脂層を形成した基板を通常のプリント基板の銅めっき工程にて厚さ約25 μm の銅めっきを施し導体層形成した。

【0053】以上の工程を所望の回数繰り返すことにより、層間の絶縁層と銅めっき層との間の密着性が良好な多層プリント配線板を得た。

【0054】上述したようにして製造された配線板の絶縁樹脂層と導体層との接着強度(ピール強度)をJIS-C-

6481の方法で測定した。また、上記感光性樹脂組成物に対して解像度評価を行い、80ミクロン径のピアホールが形状よく形成させているものを○、形状よく形成されていないものを×とした。さらには、上記感光性樹脂組成物を硬化させてなる硬化膜に対して動的粘弾性測定装*

* 置によるガラス転移温度の測定を行い耐熱性を評価した。更には難燃性をUL94規格に従って評価した。結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

	解像性	ピール強度(kg/cm)	ガラス転移温度(℃)	難燃性
実施例1	○	1.1	202	V-0相当
比較例1	○	1.2	201	全て燃焼
比較例2	×	1.0	194	V-0相当
比較例3	○	0.6	160	V-1相当

【0056】上記表1から明らかなように、実施例1では目的の諸物性、即ち信頼性よく接着性の優れた無電解めっき膜を形成することができたとともに、解像性、耐熱性とも優れた特性を示し、かつ難燃性も良好な特性を示した。しかしながら、難燃成分を加えない比較例1では、ピール強度および耐熱性の値は十分なものの難燃性がほとんどなく、製品としての信頼性に欠けるものとなった。また難燃剤として三酸化アンチモンを添加した比較例2では、ピール強度および耐熱性の値は十分なものの、解像性が悪く目的とする高密度化には適さない結果となった。またリン系の難燃剤を添加した比較例3で ※

※は、難燃効果も弱く、まためっきピール強度、耐熱性とも低下し、材料の信頼性に欠けるものとなった。

【0057】以上の結果より、本発明の多層プリント配線板は、高解像度で耐熱性かつ無電解めっき接着性の優れ、かつ難燃特性の優れたアルカリ現像型感光性の絶縁性樹脂層を提供できることが判明した。

【0058】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、従来のものでは達成できなかった高解像度で耐熱性かつ無電解めっき接着性の優れるとともに、難燃性に優れる多層プリント配線板を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 河本 憲治
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(72)発明者 大出 雅之
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA10 AB15 AC01 AD01
BC14 BC34 BC74 BC83 CA01
CA18 CA31 CC08 CC20 FA03
FA17 FA29
4J036 AA01 AA06 AC02 AC18 AD01
AD05 AD07 AD08 AF01 AF03
AF06 AF08 CA15 CA20 DA01
DB17 FB02 FB14 HA02 JA08
5E346 AA12 BB01 CC08 CC09 CC32
DD03 DD22 EE31 FF07 GG02
GG15 GG17 GG19 HH16 HH18

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-119374

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.Cl. C08G 59/40
G03F 7/027
H05K 3/46

(21)Application number : 10-294250

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 15.10.1998

(72)Inventor : AKIMOTO SATOSHI
CHINO MASAOKI
MURAI TOSHIE
KAWAMOTO KENJI
OIDE MASAYUKI

(54) PHOTO-SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND MULTI-LAYERED PRINTED CIRCUIT BOARD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multi-layered printed circuit board formed with a flame resistant, highly heat resistant and non-electrolytic plated membrane in a good reliability.

SOLUTION: This photo-sensitive resin composition contains (A) at least an ultraviolet light-curing resin obtained by reacting a reaction product of a bisphenol type epoxy resin compound with an unsaturated monocarboxylic acid, with a saturated or an unsaturated polybasic acid anhydride, (B) a polyfunctional epoxy-based compound, (C) an epoxy compound having both (meth)acryl group and epoxy group in its molecule, (D) a tetrabromobisphenol A type epoxy-based compound, (E) a photo-radical initiator and (F) a filler.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention -- an insulating resin layer and a conductor -- it is related with the fire-resistant insulation photopolymer constituent and multilayer printed wiring board for multilayer printed wiring boards by the so-called build-up method of construction in which carry out the laminating of the wiring layer by turns, and it is made to form

[0002]

[Description of the Prior Art] Improvement in the speed of the densification or the calculation function to electronic equipment, such as a mainframe computer, advances with progress of electronic technology in recent years, and it is *****. Consequently, the multilayer printed wiring board with which the circuit circuit was formed in the multilayer for the purpose of densification also in the printed wired board has been brought into the limelight.

[0003] Conventionally, the multilayer printed wiring board which made it connect and flow through an interior circuit as a multilayer printed wiring board for example was typical. However, since such a multilayer printed wiring board carried out the connection flow of two or more interior circuits through a through hole, it was difficult [it] for a wiring circuit to become complicated too much and to realize densification or improvement in the speed.

[0004] as the multilayer printed wiring board which can conquer such a trouble -- recently and a conductor -- the multilayer printed wiring board which carried out the built up of a circuit and the organic compound insulator by turns is developed, for example, it is indicated by JP,4-148590,A etc. the conductor of the upper and lower sides of the printed wired board produced by this method of construction -- the flow of a wiring layer can form the detailed breakthrough by photo lithography using the photosensitivity of a resin constituent, and can take a flow with plating This hole is called photograph BAIA hole. For this reason, in the through hole by the drill which is the flow method of the conventional printed wired board, the diameter of a photograph BAIA hole by the photo lithography of a build-up method of construction becomes possible 0.1mm or less to 0.3mm of the path being a limitation. This means that it is possible to make small the diameter of a land on a wiring side, and can attain densification of wiring.

[0005] However, although the conductor layer of the multilayer printed wiring board by the build-up method of construction is formed by electroless plating, generally it had become a problem that the adhesive strength of the electroless-plating layer on an insulating resin is weak, and it is difficult to make an electroless-plating film form with sufficient reliability on an insulating resin layer.

[0006] The method of damaging the resin front face which touches an electroless-plating film is proposed by considering as the method of forming an electroless-plating film with sufficient reliability on such an insulating resin layer recently, mixing a meltable component and carrying out dissolution removal by the oxidizer etc., into an insulating resin layer. For example, as it is in JP,64-47095,A, what damaged the front face of an insulating resin layer by the oxidizer, and heightened the anchor effect of electroless-plating film formation into the resin layer by mixture of resins, such as an epoxy resin meltable to an oxidizer, a bismaleimide triazine resin, and polyester resin, a resin insoluble to an oxidizer, or an inorganic filler is proposed by making a heat-resistant insulating resin layer into a matrix.

[0007] Moreover, what differs the size of a meltable resin particle to an oxidizer, was made to form a false particle, and was mixed with the heat-resistant matrix-resin layer as it was in JP,7-34505,A which heightened these effects further is proposed.

[0008] However, by these methods, since the thermal resistance of the resin modifier itself, such as a resin particle in which it is made to dissolve by the oxidizer etc. to a heat-resistant insulating resin layer, was inferior, it had become a problem to reduce the thermal resistance of the insulating resin layer formed as a result.

[0009] Moreover, the fire retardancy of an insulating resin layer is mentioned as a demand to the photopolymer constituent used for the insulating resin layer of the above-mentioned multilayer printed wiring board. Although halogenides, such as the Lynn system flame retarders, such as an antimony trioxide and condensation phosphoric ester, and the tetrabromo biphenyl ether, etc. are generally used, an antimony trioxide is specified to be the highly poisonous substance defined by the 2nd article of the deadly poison controlling method, is specified also to the toxic material in the 3rd-article notification attached table 4th of *****, and since the handling takes cautions to it, it poses a problem. Moreover, the Lynn system flame retarder, the halogenide, etc. had the problem of thermal resistance falling according to an addition.

[0010] Furthermore, the solvent development type which develops negatives by the organic solvent also about the kind of developer at the time of developing the above-mentioned photopolymer constituent has a problem not desirable in respect of

workability, safety, and environment cost not only starts in respect of a facility of an explosion-proof facility etc., but, and its eco-friendly alkali development type demand is strong at work top safety.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention cancels the trouble which the conventional multilayer printed wiring board like the above-mentioned has, and is in the place which offers the multilayer-printed-board patchboard in which fire retardancy, high thermal resistance, and the electroless-plating film were made to form with sufficient reliability about the multilayer printed wiring board which consists of a photopolymer constituent in which eco-friendly alkali development is possible, and its photopolymer constituent.

[0012]

[Means for Solving the Problem] this invention person was able to solve the above conventional technical problems wholeheartedly as a result of examination. Namely, the ultraviolet-rays hardenability resin which this invention makes the reactant, the saturation, or the unsaturation polybasic acid anhydride of a bisphenol type epoxy compound and an unsaturation monocarboxylic acid react at least in a claim 1, and is obtained (A), A polyfunctional epoxy compound (B), the epoxy compound which has an acrylic (meta) machine and an epoxy group in a molecule (C), It considers as the photopolymer constituent characterized by including a tetrabromobisphenol A type epoxy compound (D), an optical radical polymerization initiator (E), and a filler (G).

[0013] Moreover, in a claim 2, the content of a tetrabromobisphenol A type epoxy compound (D) according to claim 1 considers as the photopolymer constituent which contains at a rate of 0.1 - 20 weight section to [(A)+(B)+(C)+ (D)], and is characterized by the bird clapper.

[0014] Moreover, in a claim 3, the epoxy compound (C) which has an acrylic (meta) machine and an epoxy group in a molecule according to claim 1 or 2 considers as the photopolymer constituent characterized by having 3, 4-epoxycyclohexyl machine or 3, and 4-epoxycyclohexyl methyl group.

[0015] Moreover, in a claim 4, the epoxy compound (C) which has an acrylic (meta) machine and an epoxy group in the aforementioned molecule considers as the photopolymer constituent characterized by being 3, the acrylate which has 4-epoxycyclohexyl methyl group, or methacrylate.

[0016] Moreover, it is made for a claim 1 or a claim 2, a claim 3, or a polyfunctional epoxy compound according to claim 4 to have in the structure shown in (** 1) in a claim 5.

[0017] Moreover, in a claim 6, it considers as the multilayer printed wiring board characterized by using the hardening film which comes to harden a claim 1, a claim 2, a claim 3, a claim 4, or a photopolymer constituent according to claim 5 as a layer insulation film.

[0018] By using the photopolymer constituent characterized by the above thing, the multilayer printed wiring board in which fire retardancy, high thermal resistance, and an electroless-plating film are made to form with sufficient reliability by high resolution is offered.

[0019]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is further explained to a detail. The reactant of the bisphenol type epoxy compound and unsaturation monocarboxylic acid which are an ultraviolet-rays hardening resin component in the photopolymer constituent of this invention, In the ultraviolet-rays hardenability resin (A) which saturation or an unsaturation polybasic acid anhydride is made to react, and is obtained as an example of a bisphenol component A screw (4-hydroxyphenyl) ketone, a screw (4-hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) ketone, A screw (4-hydroxy-3, 5-dichlorophenyl) ketone, a screw (4-hydroxyphenyl) sulfone, A screw (4-hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) sulfone, a screw (4-hydroxy-3, 5-dichlorophenyl) sulfone, Screw (4-hydroxyphenyl) methane, screw (4-hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) methane, Screw (4-hydroxy-3, 5-dichlorophenyl) methane, a screw (4-hydroxyphenyl) hexafluoro propane, A screw (4-hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) hexafluoro propane, A screw (4-hydroxy-3, 5-dichlorophenyl) hexafluoro propane, Screw (4-hydroxyphenyl) dimethylsilane, screw (4-hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) dimethylsilane, Screw (4-hydroxy-3, 5-dichlorophenyl) dimethylsilane, Screw (4-hydroxyphenyl) methane, screw (4-hydroxy-3, 5-dichlorophenyl) methane, Screw (4-hydroxy-3, 5-dibromo phenyl) methane, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (4-hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) propane, 2 and 2-screw (4-hydroxy-3, 5-dichlorophenyl) propane, 2 and 2-screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) propane, 2, and 2-screw (4-hydroxy-3-chlorophenyl) propane, The screw (4-hydroxyphenyl) ether, the screw (4-hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) ether, the screw (4-hydroxy-3, 5-dichlorophenyl) ether, etc. are mentioned.

[0020] Moreover, as an example of an unsaturation monocarboxylic acid, an acrylic acid, a methacrylic acid, a cinnamic acid, etc. are mentioned, for example.

[0021] moreover, as an example of saturation or an unsaturation polybasic acid anhydride For example, a maleic anhydride, a succinic anhydride, itaconic acid anhydride, phthalic anhydride, To an anhydrous tetrahydrophthalic acid and anhydrous to a KISAHIDORO phthalic acid and a methyl KISAHIDORO phthalic anhydride, Endo methylene-tetra-hydro phthalic anhydride, methyl endo-methylene-tetrahydrophthalic anhydride, Dibasicity acid anhydrides, such as chlorendic anhydride and methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride; Trimellitic anhydride, Pyromellitic dianhydride, aromatic multiple-valued carboxylic-acid anhydrides [, such as benzophenone tetrapod carboxylic-acid 2 anhydride,]; -- for example, 5- (2 --) which accompanies this in addition to this A multiple-valued carboxylic-acid anhydride derivative like the 5-dioxo tetrahydro furil-3-methyl-3-cyclohexene -1 and 2-dicarboxylic-acid anhydride etc. can be used.

[0022] moreover, as an example of the polyfunctional epoxy compound (B) which constitutes the photopolymer constituent of this invention A phenol novolak type epoxy resin, a cresol novolak type epoxy resin, The bisphenol A type epoxy resin, a

bisphenol female mold epoxy resin, Epoxy resins, such as a bisphenol S type epoxy resin, a biphenyl type epoxy resin, and a cycloaliphatic epoxy resin Phenyl glycidyl ether, p-butylphenol glycidyl ether, The compound which has at least three or more epoxy groups, such as triglycidyl isocyanurate, diglycidyl isocyanurate, allyl glycidyl ether, and glycidyl methacrylate, is mentioned. Moreover, the various derivatives of a cyclohexene oxide, the hydrogenation compound of the aforementioned aromatic epoxy, the alicyclic epoxy compound of the structure shown in a claim 4, etc. are mentioned. Since the system using the alicyclic epoxy compound of the structure shown in a claim 4 shows a high glass transition temperature, it is excellent in thermal resistance, and it is [among these] especially desirable.

[0023] moreover, as an epoxy compound (C) which has an acrylic (meta) machine and an epoxy group in the molecule which constitutes the photopolymer constituent of this invention For example, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, methyl glycidyl acrylate, Methyl glycidyl methacrylate, 9, 10-epoxy stearylacrylate, 9, 10-epoxy stearyl methacrylate, 3, 4-epoxycyclohexyl methylacrylate, 3, 4-epoxycyclohexyl methylmethacrylate, 3, 4-epoxycyclohexyl methyl caprolactone acrylate, 3, and 4-epoxycyclohexyl methyl caprolactone methacrylate etc. is mentioned. The system which has 3 and 4-epoxycyclohexyl methyl group is excellent in the stability when mixing with other materials, and especially desirable. among these]

[0024] Moreover, the addition of the tetrabromobisphenol A type epoxy compound (D) which constitutes the photopolymer constituent of this invention The ultraviolet-rays hardenability resin which the reactant, the saturation, or the unsaturation polybasic acid anhydride of a bisphenol type epoxy compound and an unsaturation monocarboxylic acid is made to react, and is obtained (A), A polyfunctional epoxy compound (B), the epoxy compound which has an acrylic (meta) machine and an epoxy group in a molecule (C), It is desirable to contain at a rate of 0.1 - 20 weight section to the sum total with a tetrabromobisphenol A type epoxy compound (D), i.e., [(A)+(B)+(C)+], (D). Fire retardancy with the as sufficient addition of a tetrabromobisphenol A type epoxy compound (D) as being under the 0.1 weight section to [(A)+(B)+(C)+ (D)] is not acquired, and sufficient thermal resistance is no longer obtained with their being more than 20 weight sections.

[0025] furthermore, as an optical radical polymerization initiator (E) which constitutes the photopolymer constituent of this invention For example, acetophenone, 2, and 2-diethoxy acetophenone, p-JIMECHIRUASE ** phenon, p-dimethylamino propiophenone, a dichloro acetophenone, a TORIKURORO acetophenone, Acetophenones, such as a p-tert-butyl acetophenone, a benzophenone, Benzophenones, such as a 2-chloro benzophenone, p, and p'-bisdimethyl amino benzophenone A benzyl, a benzoin, a benzoin methyl ether, benzoin iso-propyl ether, Benzoin ether and benzyl dimethyl ketals, such as benzoin isobutyl ether, Thioxanthone, 2-chloro thioxanthone, 2, 4-diethyl thioxanthone, Sulfur compounds, such as 2-methylthioxanthone and 2-isopropylthioxanthone 2-ethyl anthraquinone, octamethyl anthraquinone, 1, 2-bends anthraquinone, Anthraquinone, such as 2 and 3-diphenyl anthraquinone, azobis isobutyl nitril, Thiol compounds, such as organic peroxide, such as benzoyl peroxide and cumene peroxide, and 2-MERUKAPU ** benzimidazole, a 2-mercapto benzo oxazole, 2-mercaptobenzothiazole, etc. are mentioned. These compounds can also be used combining two or more sorts. Moreover, although it does not act as a photopolymerization initiator in itself, the compound which may increase the capacity of ** RI and a photopolymerization initiator to use combining the above-mentioned compound can also be added. As such a compound, if it is used combining a benzophenone, tertiary amines, such as an effective triethanolamine, can be mentioned, for example.

[0026] Moreover, as a filler (G) which constitutes the photopolymer constituent of this invention, minerals bulking agents, such as nature bulking agents of organic, such as a fluorine resin, and polyimide resin, a benzoguanamine resin, or a silica and talc, an alumina, clay, a calcium carbonate, titanium oxide, and a barium sulfate, can be blended, for example.

[0027] In addition, the composition ratio of each component receives the ultraviolet-rays hardenability (resin A) 100 weight section which the reactant, the saturation, or the unsaturation polybasic acid anhydride of a bisphenol type epoxy compound and an unsaturation monocarboxylic acid is made to react, and is obtained. Polyfunctional epoxy (compound B) 10 weight section - 50 weight section, the epoxy (compound C) 15 weight section which has an acrylic (meta) machine and an epoxy group in a molecule - 80 weight sections, It is the tetrabromobisphenol A type epoxy (compound D) 10 weight section - 50 weight section, optical radical-polymerization-initiator (E) 1 weight section - 20 weight section, (Filler G) 5 weight section - 120 weight section. *

[0028] Furthermore, in the above-mentioned photopolymer constituent, it is possible to add additives, the pigments for coloring, etc., such as an epoxy-group hardening accelerator, a thermal polymerization inhibitor, a plasticizer, a leveling agent, a defoaming agent, an ultraviolet ray absorbent, and a flameproofing agent, if needed.

[0029] Next, the manufacture method of a multilayer printed wiring board is explained concretely. this invention -- first -- a conductor -- it starts by forming the layer of the above-mentioned photosensitive insulating resin on the substrate in which the circuit was formed

[0030] As a substrate used for this invention, a plastic plate, a ceramic substrate, a metal substrate, a film substrate, etc. can be used, for example, and a glass epoxy-group board, a bismaleimide triazine substrate, a low-temperature baking ceramic substrate, an aluminium nitride substrate, an aluminum substrate, an iron substrate, a polyimide film substrate, etc. can specifically be used.

[0031] a conductor -- as a method of forming the layer of the aforementioned insulating resin in the substrate in which the circuit was formed, the method of applying the above-mentioned photopolymer constituent by various meanses, such as for example, the roller coat method, a dip coating method, a spray coating method, the spinner coat method, the curtain coat method, and screen printing, or the method of carrying out resin film pasting which processed the aforementioned mixed liquor in the shape of a film is applicable, for example Moreover, although it is usually about 20-100 micrometers, suitable

thickness of the aforementioned insulating resin in this invention can also be made thicker than it when high insulation is required especially.

[0032] After applying and drying the above-mentioned photopolymer constituent, a negative film is hit on the coat subsequently obtained by doing in this way, an activity beam of light is irradiated, the exposure section is stiffened, and the unexposed section is further eluted using weak alkali solution. Moreover, you may heat after exposure if needed.

[0033] As a thing suitable for hardening by the light in this invention, the light oscillated from lamps, such as an extra-high pressure mercury lamp, a high-pressure mercury lamp, or a metal halide lamp, is mentioned.

[0034] Moreover, as an alkaline solution stated by this invention, sodium-carbonate solution, sodium-hydrogencarbonate solution, diethanolamine solution, triethanolamine solution, ammonium-hydroxide solution, sodium-hydroxide solution, etc. are raised. Especially, sodium-carbonate solution has moderate alkalinity, unlike strong bases, such as a sodium hydroxide, also in work environment, is especially safe, and desirable.

[0035] After alkali development, in order to raise alkali resistance, it is desirable to heat and to perform epoxy hardening processing. In the resin constituent of this invention, many properties, such as adhesion to metals, such as ** RI and not foolish RI whose endurance over strong-base water improves remarkably but glass, and copper, thermal resistance, and surface hardness, also improve to heat-treat.

[0036] performing electroless plating to the roughening front face, after the multilayer printed wiring board of this invention roughens the front face of the aforementioned insulating resin layer using an acid or an oxidizer -- a conductor -- it is manufactured by forming a circuit It is suitable that it is a kind as the method of this electroless plating, for example even if there are little non-electrolytic-copper plating, non-electrolyzed nickel plating, non-electrolyzed gilding, non-electrolyzed silver plating, and non-electrolyzed tinning either. In addition, electroless plating or electroplating of a kind which performed the aforementioned electroless plating upwards and is further different can be performed, or the coat of the solder can also be carried out.

[0037] in addition, the various methods which are performed about the printed wired board known conventionally according to this invention -- a conductor -- after being able to form a circuit, for example, performing electroless plating to a substrate, in case the method and electroless plating which ***** a circuit are performed, the method of forming a direct circuit etc. can be applied

[0038] The ultraviolet-rays resin 45 weight section of the acid number 180 [about] (mgKOH/g) which bisphenol A type epoxy acrylate (RIPOKISHI VR-90, Showa High Polymer Co., Ltd. make) and phthalic anhydride are made to react, and is obtained, (Example) The cycloaliphatic-epoxy-resin (EHPE3150, die cell chemistry company make) 15 weight section, 3, the 4-epoxycyclohexyl methylmethacrylate (tradename M100; die cell chemistry company make) 15 weight section, The tetrabromobisphenol A type epoxy compound (Epicoat 5050, oil-ized shell epoxy company make) 10 weight section, After adding the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solvent and agitating the silica impalpable-powder 10 weight section, the leveling agent (product made from big KEMI) 1 weight section, and the optical radical-polymerization-initiator TPO(BASF A.G. make) 4 weight section, it kneaded with 3 rolls and the photosensitive insulation resin solution was obtained.

[0039] Next, it is about 40 micrometers to the copper-clad glass epoxy-group board which carries out degreasing washing of this photosensitive insulation resin solution using a slot coating machine, and has formed the circuit pattern. After applying to thickness and drying, it lets a photo mask pass, and they are 150 mJ/cm². Adhesion exposure was carried out, with the alkali developer of an organic amine system, negatives were developed for 1 minute and 30 degrees C of unexposed sections were removed. Then, using dryness oven, it was performed at 100 degrees C, heat-hardening processing was performed at 200 more degrees C for 1 hour for 1 hour, and the insulating resin layer was formed.

[0040] It is about 25 micrometers in thickness at the copper-plating process of the usual printed circuit board about the substrate in which the above-mentioned insulating resin layer was formed. Copper plating was given and conductor-layer formation was carried out.

[0041] By repeating the number of times of a request of the above process, the adhesion between the insulating layer between layers and a copper-plating layer obtained the good multilayer printed wiring board.

[0042] The ultraviolet-rays resin 45 weight section of the acid number 180 [about] (mgKOH/g) which bisphenol A type epoxy acrylate (RIPOKISHI VR-90, Showa High Polymer Co., Ltd. make) and phthalic anhydride are made to react, and is obtained, (Example 1 of comparison) The cycloaliphatic-epoxy-resin (EHPE3150, die cell chemistry company make) 20 weight section, 3, the 4-epoxycyclohexyl methylmethacrylate (tradename M100; die cell chemistry company make) 20 weight section, After adding the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solvent and agitating the silica impalpable-powder 10 weight section, the leveling agent (product made from big KEMI) 1 weight section, and the optical radical-polymerization-initiator TPO(BASF A.G. make) 4 weight section, it kneaded with 3 rolls and the photosensitive insulation resin solution was obtained.

[0043] Next, it is about 40 micrometers to the copper-clad glass epoxy-group board which carries out degreasing washing of this photosensitive insulation resin solution using a slot coating machine, and has formed the circuit pattern. After applying to thickness and drying, it lets a photo mask pass, and they are 150 mJ/cm². Adhesion exposure was carried out, with the alkali developer of an organic amine system, negatives were developed for 1 minute and 30 degrees C of unexposed sections were removed. Then, using dryness oven, it was performed at 100 degrees C, heat-hardening processing was performed at 200 more degrees C for 1 hour for 1 hour, and the insulating resin layer was formed.

[0044] It is about 25 micrometers in thickness at the copper-plating process of the usual printed circuit board about the

substrate in which the above-mentioned insulating resin layer was formed. Copper plating was given and conductor-layer formation was carried out.

[0045] By repeating the number of times of a request of the above process, the adhesion between the insulating layer between layers and a copper-plating layer obtained the good multilayer printed wiring board.

[0046] The ultraviolet-rays resin 40 weight section of the acid number 180 [about] (mgKOH/g) which bisphenol A type epoxy acrylate (RIPOKISHI VR-90, Showa High Polymer Co., Ltd. make) and phthalic anhydride are made to react, and is obtained, (Example 2 of comparison) The cycloaliphatic-epoxy-resin (EHPE3150, die cell chemistry company make) 20 weight section, 3, the 4-epoxycyclohexyl methylmethacrylate (tradename M100; die cell chemistry company make) 20 weight section, The antimony-trioxide 5 weight section, the silica impalpable-powder 10 weight section, the leveling agent (product made from big KEMI) 1 weight section, After adding the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solvent and agitating the optical radical-polymerization-initiator TPO(BASF A.G. make) 4 weight section, it kneaded with 3 rolls and the photosensitive insulation resin solution was obtained.

[0047] Next, it is about 40 micrometers to the copper-clad glass epoxy-group board which carries out degreasing washing of this photosensitive insulation resin solution using a slot coating machine, and has formed the circuit pattern. After applying to thickness and drying, it lets a photo mask pass, and they are 150 mJ/cm². Adhesion exposure was carried out, with the alkali developer of an organic amine system, negatives were developed for 1 minute and 30 degrees C of unexposed sections were removed. Then, using dryness oven, it was performed at 100 degrees C, heat-hardening processing was performed at 200 more degrees C for 1 hour for 1 hour, and the insulating resin layer was formed.

[0048] It is about 25 micrometers in thickness at the copper-plating process of the usual printed circuit board about the substrate in which the above-mentioned insulating resin layer was formed. Copper plating was given and conductor-layer formation was carried out.

[0049] By repeating the number of times of a request of the above process, the adhesion between the insulating layer between layers and a copper-plating layer obtained the good multilayer printed wiring board.

[0050] The ultraviolet-rays resin 40 weight section of the acid number 180 [about] (mgKOH/g) which bisphenol A type epoxy acrylate (RIPOKISHI VR-90, Showa High Polymer Co., Ltd. make) and phthalic anhydride are made to react, and is obtained, (Example 3 of comparison) The cycloaliphatic-epoxy-resin EHPE3150 (die cell chemistry company make) 20 weight section, 3, the 4-epoxycyclohexyl methylmethacrylate (tradename M100; die cell chemistry company make) 20 weight section, The Lynn system flame-retarder CR-741 (large 8 chemical-industry company make) 5 weight section, the silica impalpable-powder 10 weight section, After adding the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solvent and agitating the leveling agent (product made from big KEMI) 1 weight section, and the optical radical-polymerization-initiator TPO(BASF A.G. make) 4 weight section, it kneaded with 3 rolls and the photosensitive insulation resin solution was obtained.

[0051] Next, it is about 40 micrometers to the copper-clad glass epoxy-group board which carries out degreasing washing of this photosensitive insulation resin solution using a slot coating machine, and has formed the circuit pattern. After applying to thickness and drying, it lets a photo mask pass, and they are 150 mJ/cm². Adhesion exposure was carried out, with the alkali developer of an organic amine system, negatives were developed for 1 minute and 30 degrees C of unexposed sections were removed. Then, using dryness oven, it was performed at 100 degrees C, heat-hardening processing was performed at 200 more degrees C for 1 hour for 1 hour, and the insulating resin layer was formed.

[0052] At the copper-plating process of the usual printed circuit board, copper plating with a thickness of about 25 micrometers was given, and conductor-layer formation of the substrate in which the above-mentioned insulating resin layer was formed was carried out.

[0053] By repeating the number of times of a request of the above process, the adhesion between the insulating layer between layers and a copper-plating layer obtained the good multilayer printed wiring board.

[0054] The bond strength (Peel intensity) of the insulating resin layer of a patchboard and conductor layer which were manufactured as mentioned above was measured by the method of JIS-C -6481. Moreover, resolution evaluation was performed to the above-mentioned photopolymer constituent, and the beer hall of the diameter of 80 micron made x what is not formed with O and the sufficient configuration in the thing made to form with a sufficient configuration. Furthermore, the glass transition temperature by the dynamic viscoelasticity measuring device was measured to the hardening film which makes it come to harden the above-mentioned photopolymer constituent, and thermal resistance was evaluated. Furthermore, fire retardancy was evaluated according to UL94 specification. A result is shown in Table 1.

[0055]

[Table 1]

	解像性	ピール強度(kg/cm)	ガラス転移温度 (°C)	難燃性
実施例 1	○	1. 1	202	V-0相当
比較例 1	○	1. 2	201	全て燃焼
比較例 2	×	1. 0	194	V-0相当
比較例 3	○	0. 6	160	V-1相当

[0056] While being able to form the adhesive outstanding electroless-plating film with many sufficient target physical properties, i.e., reliability, the example 1 showed the definition, and thermal resistance and the outstanding property, and the

property also with good fire retardancy was shown in it, so that clearly from the above-mentioned table 1. However, in the example 1 of comparison which does not add a fire-resistant component, the Peel intensity and the heat-resistant value did not almost have the fire retardancy of sufficient thing, and became what lacks in the reliability as a product. Moreover, in the example 2 of comparison which added the antimony trioxide as a flame retarder, the Peel intensity and the heat-resistant value brought a result to which the definition of sufficient thing is not bad suitable for the target densification. Moreover, in the example 3 of comparison which added the flame retarder of the Lynn system, it was weak, and plating Peel intensity and thermal resistance fell, and the fire-resistant effect also became what lacks in the reliability of material.

[0057] From the above result, that the insulating resin layer of alkali development type photosensitivity which excelled [high resolution] in thermal resistance and the electroless-plating adhesive property, and was excellent in the fire-resistant property can be offered made clear the multilayer printed wiring board of this invention.

[0058]

[Effect of the Invention] In the conventional thing, the photopolymer constituent of this invention can offer the multilayer printed wiring board which are thermal resistance and an electroless-plating adhesive property in the high resolution which has not been attained and which is excellent in fire retardancy while excelling.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

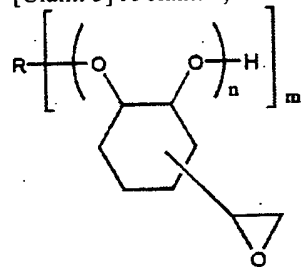
[Claim 1] The ultraviolet-rays hardenability (resin A) polyfunctional epoxy compound (B) which the reactant, the saturation, or the unsaturation polybasic acid anhydride of a bisphenol type epoxy compound and an unsaturation monocarboxylic acid is made to react, and is obtained at least, the epoxy (compound C) tetrabromobisphenol A type epoxy compound (D) which has an acrylic (meta) machine and an epoxy group in a molecule, an optical radical initiator (E), the photopolymer constituent characterized by including a filler (F).

[Claim 2] The photopolymer constituent with which the content of a tetrabromobisphenol A type epoxy compound (D) according to claim 1 contains at a rate of 0.1 - 20 weight section to [(A)+(B)+(C)+(D)], and is characterized by the bird clapper.

[Claim 3] The photopolymer constituent with which the epoxy compound (C) which has an acrylic (meta) machine and an epoxy group in a claim 1 or a molecule according to claim 2 is characterized by having 3, 4-epoxycyclohexyl machine or 3, and 4-epoxycyclohexyl methyl group.

[Claim 4] The photopolymer constituent characterized by the epoxy compound (C) which has an acrylic (meta) machine and an epoxy group in a claim 1, a claim 2, or a molecule according to claim 3 being 3, the acrylate which has 4-epoxycyclohexyl methyl group, or methacrylate.

[Claim 5] A claim 1, a claim 2, a claim 3, or a polyfunctional epoxy compound according to claim 4 (B). [Formula 1]



(m and n show the natural number and R shows an alkyl group or an amine. Photopolymer constituent characterized by being the structure shown in).

[Claim 6] The multilayer printed wiring board characterized by using the hardening film which comes to harden a claim 1, a claim 2, a claim 3, a claim 4, or a photopolymer constituent according to claim 5 as an insulating resin layer.

[Translation done.]